

Boas práticas na produção de aguardente de medronho: porquê fazer e como fazer?

Goreti Botelho^{1,2}

¹Unidade de I&D CERNAS, Escola Superior Agrária de Coimbra, Instituto Politécnico de Coimbra, Bencanta, 3040-316 Coimbra.

²Departamento de Ciência e Tecnologia Alimentar, Escola Superior Agrária de Coimbra, Instituto Politécnico de Coimbra, Bencanta, 3040-316 Coimbra. goreti@esac.pt

Resumo

A aguardente de medronho é, por definição legal, uma aguardente de frutos obtida exclusivamente por fermentação alcoólica e destilação do fruto carnudo do *Arbutus unedo* L. ou do seu respetivo mosto (Decreto-Lei n.º 238/2000).

O conhecimento sobre as substâncias de impacto sensorial que compõem uma bebida destilada como é o caso da aguardente de medronho, é fundamental na monitorização e controlo do processo de produção, na modificação das suas características e/ou no controlo da qualidade da aguardente.

Assim, o presente trabalho centra-se na definição legal da aguardente de medronho, bem como, na definição das especificações dos parâmetros físico-químicos e organoléticos para a sua comercialização. Adicionalmente é feita uma caracterização dos principais compostos químicos que podem prejudicar a qualidade sensorial da aguardente de medronho e são expostas algumas boas práticas de fabrico, de modo a evitar a presença desses compostos, no produto final, fora dos limites impostos.

Neste contexto, aspetos como o controlo de fermentação alcoólica, a importância da separação das frações do destilado, a utilização de alambiques de cobre, os cuidados a ter para minimizar a formação de compostos químicos que poderão contribuir para defeitos sensoriais, como o acetato de etilo ou o ácido acético serão apresentados.

Com esta abordagem, pretende-se sensibilizar os produtores e potenciais produtores de aguardente de medronho para a importância da compreensão e controlo do processo tecnológico de obtenção da aguardente de forma a auxiliar a produção de aguardente de medronho de elevada qualidade organolética cumprindo todos os requisitos legais para a sua comercialização.

Palavras-chave: *Arbutus unedo* L, limites legais, compostos químicos, boas práticas de fabrico.

Abstract

The “aguardente de medronho” (medronho spirit) is, by legal definition, a fruit spirit produced exclusively by alcoholic fermentation and distillation of fleshy fruit of *Arbutus unedo* L. or from its respective must (Decree-Law n. 238/2000).

The knowledge of substances related to sensorial quality of a spirit such as the medronho spirit is fundamental in the production monitoring, in its changes in characteristics and/or spirit quality control.

Thus, the present work focuses on the legal definition of medronho spirit, as well as, in defining the specifications for physic-chemical and organoleptic parameters for its commercialization. Additionally, a characterization of the main chemical compounds that can damage the sensory quality of the medronho spirit is presented and some good manufacturing practice are exposed, in order to avoid the presence of these compounds in the final product, overpassing the legal limits.

In this context, aspects such as the alcoholic fermentation control, the importance of separating the fractions of distillate, the use of copper alembics, the precautions to minimize the formation of chemical compounds which may contribute to sensory defects, such as, ethyl acetate or acetic acid will be presented.

With this approach, it is intended to sensitize producers and potential producers of medronho spirit for the importance of understanding and do the control of the technological process of obtaining spirit in order to support the production of medronho spirit with high sensory quality fulfilling all legal requirements for its commercialization.

Keywords: *Arbutus unedo* L, legal limits, chemical compounds, good manufacturing practices.

Introdução

Qualidade é o conjunto de características que diferenciam as unidades individuais de um produto e que têm importância na determinação do grau de aceitabilidade daquela unidade pelo comprador/consumidor. Entretanto, sob o aspeto operacional e num sentido amplo, a qualidade consiste num grupo de especificações dentro de determinados limites ou tolerâncias que devem ser atingidos (Chaves & Póvoa, 1992).

Durante os processos fermentativos, as leveduras presentes sintetizam diversos compostos voláteis, responsáveis pelo flavour final da bebida. A atividade das leveduras durante a fermentação transforma o açúcar em etanol, mas também ocorre a formação de outros metabolitos como álcoois superiores, ácidos gordos e ésteres. A nível de características organoléticas é possível distinguir uma bebida alcoólica, quanto ao seu flavour, pois a variação entre os metabolitos confere-lhe uma "identidade" própria (Santo, 2010). A presença de compostos orgânicos voláteis e não voláteis nas bebidas fermentadas e destiladas, permite avaliar qualitativamente as mesmas (Pereira et al., 2003; Oliveira et al., 2005; Querol & Fleet, 2006; Domizio et al., 2007).

O fermentado do medronho, à semelhança do vinho (Léauté, 1990) contém um grande número de compostos voláteis que destilam segundo três critérios: ponto de ebulição, afinidade com o álcool ou água e teor alcoólico no vapor durante a destilação.

A destilação separa, seleciona e concentra compostos que se encontram imiscuídos nas bebidas fermentadas. Assim, em função do grau de volatilidade, o destilado é dividido em 3 frações: “cabeça”, “coração” e “cauda”. A primeira fração, correspondente a 5-10 % do destilado total, contém a maior parte do metanol e parte dos aldeídos e álcoois superiores; a fração intermédia (“coração”), com teor alcoólico variável de 45-48 % em volume a 20 °C, é a fração de melhor qualidade, correspondendo a 80% do destilado total; a terceira fração, ou “cauda”, correspondente a cerca de 10-15 % do destilado total, contém ácidos voláteis e parte dos álcoois superiores, entre outros (Pereira et al., s/d). Neste contexto, logo após o final da fermentação alcoólica das massas de medronho, estas devem ser imediatamente destiladas, recolhendo-se o “coração” e rejeitando-se a “cabeça” (com

excesso de acetato de etilo e cobre) e a “cauda” ou “frouxo” (com excesso de acidez). Só assim poderão controlar-se os teores em compostos indesejáveis, como o acetato de etilo e o ácido acético. As caudas podem ser acrescentadas na destilação seguinte desde que não apresentem problemas de qualidade (Galego & Almeida, 2007).

O maior desafio no controlo da qualidade de uma aguardente de frutos e, em particular da aguardente de medronho, centra-se na definição da composição química do produto final, pois o conhecimento das substâncias responsáveis pelo seu flavor e por outras características da bebida, está longe de ser completamente elucidado.

Todavia, existe já uma base de conhecimento sobre parâmetro físico-químicos e organoléticos a cumprir, traduzida pelo Decreto-lei nº 238/2000, que se encontra no Quadro I, bem como, pelo Regulamento CE nº 110/2008.

Medidas de controlo na produção

Existem diversas medidas de controlo que devem ser implementadas durante o processo de produção de aguardente de medronho. No quadro 2 encontram-se descritas algumas, bem como, a explicação de como podem ser concretizadas na prática.

Cobre

O cobre é o material utilizado para a construção dos alambiques por diversas razões: maleabilidade, boa condução térmica, resistência à corrosão, e capacidade de melhorar o aroma (Léauté, 1990; Boza & Horii, 2000).

O teor de cobre na aguardente de medronho possui também limite legal máximo admissível que é de 15 mg L^{-1} (Decreto-lei nº 238/2000). Este metal é dissolvido na parte descendente do equipamento de destilação (Faria, 1989) pela dissolução do carbonato básico de cobre (azinhavre, $[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$) que se forma no seu interior. Este problema de enriquecimento do destilado em cobre pode ser facilmente resolvido com uma limpeza apropriada do interior do alambique. Para tal, pode destilar-se previamente água ou então utilizar água com limão ou água com vinagre e os vapores produzidos vão retirar e arrastar o azinhavre das paredes do alambique. Existem ainda outras formas mais dispendiosas como a utilização de resinas e carvão ativado (Lima et al., 2006, 2009).

Este carbonato é solubilizado pelos vapores ácidos produzidos durante a destilação, e por arraste conduz à contaminação do produto final por iões de cobre (Faria & Campos, 1989; Faria & Lourenço, 1990).

No Brasil, vários investigadores esforçaram-se por reduzir a contaminação na aguardente por iões de cobre (Nascimento et al., 1998). Alguns usaram carvão ativo, outros, resinas de troca iónica, para a extração de iões de cobre do destilado. No entanto, após estes procedimentos o produto final não apresentava mais as suas características típicas devido à retenção também de compostos secundários, os quais são fundamentais para o sabor e aroma da bebida (Masuda & Nischinura, 1981; Mutton & Mutton, 1992). A utilização de aço inoxidável, em substituição do cobre (Faria & Campos, 1989) na construção de alambiques foi outra alternativa para contornar o problema. No entanto, este metal contribuía para uma modificação sensorial das aguardentes devido à presença de odor a sulfetos. Os autores Nascimento et al. (1998) realizaram um estudo onde compararam aguardentes destiladas em alambiques de cobre e aço inoxidável. Os resultados obtidos sugeriram que as aguardentes destiladas em alambiques de cobre são as preferidas pelos

apreciadores desta bebida, em função do seu aroma e sabor. Além da sua participação na formação de aldeídos, o cobre age de forma a reduzir o teor de compostos sulfurados voláteis no destilado (Litchev, 1989; Faria et al., 1993; Nascimento, 1997) e, portanto, a reduzir o desagradável odor típico de sulfetos.

Acidez volátil

A acidez volátil é um parâmetro de qualidade que, quando em níveis elevados, é prejudicial à qualidade do produto, sendo considerado o principal defeito sensorial de bebidas destiladas. As bactérias acéticas estão presentes na natureza e desenvolvem-se bem em ambientes ricos em açúcar e álcool. Portanto, em bebidas alcoólicas estas bactérias podem acidificar o produto (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Existem vários pontos críticos durante o processo de produção de aguardente e, se não houver controlo, as contaminações por bactérias acéticas ocorrem facilmente. Este tipo de contaminação ocorre principalmente durante o processo fermentativo. Pelo que, os controlos de tempo e temperatura, assim como o arejamento e a higienização dos equipamentos têm um papel fundamental para a não proliferação das bactérias (Cardoso, 2001). O aumento da acidez volátil ocorre quando as condições de fermentação não são adequadas (Boza & Horii, 1998; Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Acetato de etilo

O acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) é obtido por reações de esterificação entre o etanol e o ácido acético, e pode formar-se nos fermentados e nas aguardentes (destilados). A sua presença em concentrações até 120 mg/100 mL de álcool puro contribui positivamente para o aroma final do destilado (Versini et al., 1995). Contudo, concentrações superiores induzem nos fermentados o aparecimento do aroma característico a cola ou verniz, contribuindo negativamente para as características de aroma do produto final (Vera-Guzmán et al., 2010).

A presença do acetato de etilo pode ser indicativo de contaminação (presença de leveduras formadoras de véu, bactérias acéticas do género *Glucanobacter*) ou de uma fermentação que não foi bem conduzida, tendo havido contacto das massas em fermentação com o oxigénio e, ainda, devido a problemas de higienização do material utilizado (Fleet, 1993; Loureiro & Malfeito-Ferreira, 2003; Martorell et al., 2007). No caso particular dos fermentados de medronho, o excesso de acetato de etilo é potenciado sobretudo pelo contacto das massas em fermentação com o oxigénio (Versini et al., 1995).

Metanol

O metanol deriva da ação das enzimas pectolíticas nos frutos que são responsáveis pela hidrólise das pectinas em ácido galacturónico e metanol (Soufleros et al., 2001). Dessa forma, o metanol será um constituinte naturalmente presente nas bebidas alcoólicas destiladas de frutos. Possui um ponto de ebulição de 64,7 °C, inferior ao do etanol e, por isso, será de esperar uma maior concentração na fração cabeça do destilado (Souza, 2009).

A ingestão de bebidas com concentrações elevadas de metanol pode causar intoxicação, que varia desde dor de cabeça, náuseas e vômitos até cegueira e morte. Alguns autores consideram que o consumo de 20 mL de metanol pode provocar cegueira e que 60 mL constitui dose letal (Bindler et al., 1988; Gosselin et al., 1976). Esta situação ocorre porque o metanol no organismo é oxidado a ácido fórmico e a CO_2 , causando uma acidose

grave, ou seja, uma diminuição do pH sanguíneo, podendo provocar coma ou até morte (Maia et al., 1994).

Os estudos sobre aguardente de medronho que se têm realizado no nosso País revelam valores de concentração de metanol inferiores ao seu limite legal (Galego, 2012), pelo que, esta situação é um bom indicador e aumenta a confiança no consumo deste destilado cuja produção tende a aumentar num futuro próximo.

Conclusões

A produção de aguardente de medronho tem de ser encarada como um processo que requer controlo efetivo em diferentes etapas para garantir a obtenção de um produto final de qualidade. Paralelamente, o cumprimento das imposições legais deve sempre ser assegurado para que exista a possibilidade de comercialização da aguardente de medronho, garantindo-se assim, a sua mais-valia económica.

Referências

- Blinder, F., Voges, E. & Laugel, P. 1988. The problem of methanol concentration admissible in distilled fruit spirits. *Food Add. Contam.* 5(3): 343-351.
- Botelho, G. 2012. Boas práticas na produção de aguardente de medronho: porquê fazer e como fazer? Comunicação oral. Jornadas do Medronho, 12 de Outubro de 2012, Escola Superior Agrária de Coimbra.
- Boza, Y & Horri, J. 1998. Influência da destilação sobre a composição e qualidade da aguardente de cana-de-açúcar. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 18 (4): 391-396.
- Boza, Y & Horri, J. 2000. Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 20 (3): 279-284.
- Cardoso, M.G. Análises físico-químicas de aguardente. In: *Produção de aguardente de cana-de-açúcar*. Lavras: UFLA, 2001.
- Chaves, J.B.P. & Póvoa, M.E.B. 1992. A qualidade da aguardente de cana-de-açúcar. In: Mutton, M.J.R. & Mutton, M.A. (Eds.), *Aguardente de cana. Produção e qualidade*, Jaboticabal, FUNEP.
- Decreto-Lei 238/2000 de 26 de Setembro. Diário da República I série A, Imprensa Nacional 223, 5145-5147.
- Domizio, P., Lencioni, L., Ciani, M., Di Blasi, S., Pontremolesi, C. & Sabatelli, M.P. 2007. Spontaneous and inoculated yeast population dynamics and their effect on organoleptic characters of Vinsanto wine under different process conditions. *International Journal of Food Microbiology* 115: 281-289.
- Faria, J.B. & Campos, M.A.P. 1989. Eliminação do cobre contaminante das aguardentes de cana-de-açúcar brasileiras. *Alimentos e Nutrição* 1: 117-128.
- Faria, J.B. & Lourenço, E.J. 1990. A influência do cobre na composição das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum* L.). *Alimentos e Nutrição* 2: 93-100.
- Faria, J.J., Deliza, R. & Rossi, E.A. 1993. Compostos sulfurados e a qualidade das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum* L.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 13 (1): 89-93.
- Fleet, G.H. 1993. *Wine microbiology and biotechnology*. Harwood Academic Publishers, London.
- Galego, L. 2012. Caracterização e envelhecimento de aguardente. Comunicação oral. Jornadas do Medronho, 12 de Outubro de 2012, Escola Superior Agrária de Coimbra.

- Galego, L.R. & Almeida, V.R. 2007. Aguardentes de frutos e licores do Algarve. Lisboa, Ed. Colibri.
- Glosselin, R.E., Hodge, H.C., Smith, R.P. & Gleason, M.N. 1976. Clinical toxicology of commercial products, The William & Wilkins Co., Baltimore.
- Léauté, R. 1990. Destillation in alembic. American Journal of Enology and Viticulture 41(1): 90-103.
- Lima, A.J.B., Cardoso M.G., Guerreiro M.C. & Pimentel F.A. 2006. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre de cachaça. Química Nova, São Paulo, 29 (2): 247-250.
- Lima, A.J.B., Cardoso M.G., Guimarães, L.G.L., Lima, J.M. & Nelson, D.L. 2009. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. Química Nova, São Paulo, 32 (4): 845-848, 2009.
- Litchev, V. 1989. Influence of oxidation process on the development of the taste and flavor of wine distillates. American Journal of Enology and Viticulture 40 (1): 31-35.
- Loureiro, V. & Malfeito-Ferreira, M. 2003. Spoilage yeasts in the wine industry. International Journal of Food Microbiology 86: 23-50.
- Maia, A.B.R. 1994. Componentes secundários de aguardentes. STAB. Açúcar, Álcool e Subprodutos 12 (6): 29-34.
- Martorell, P. Stratford, M., Steels, H., Fernandez-Espinar, M.T. & Querol, A. 2007. Physiological characterization of spoilage strains of *Zygosaccharomyces bailii* and *Zygosaccharomyces rouxii* isolated from high sugar environments. International Journal of Food Microbiology 114: 234-242.
- Masuda, M. & Nischinura, K. 1981. Journal of Food Science 47: 101.
- Mutton, M.J.R. & Mutton, M.A. 1992. Aguardente de cana – produção e qualidade, FUNEP, Ed., Jaboticabal.
- Nascimento, R.F. 1997. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- Nascimento, R.F., Cardoso, D.R., Neto, B.S.L. & Franco, D.W. 1998. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. Química Nova 21(6): 735-739.
- Oliveira, E.S., Rosa, C.A., Morgano, M.A. & Serra, G.E. 2005. The production of volatile compounds by yeasts isolated from small Brazilian cachaça distilleries. World Journal of Microbiology & Biotechnology 21: 1569-1576.
- Pereira, C.D., Botelho G., Rodrigues, I., Franco, J. & Esteves V. (s/d). Manual de Conservação e Transformação de Produtos de Origem Vegetal. Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas. República de Angola (em edição).
- Pereira, N.E., Cardoso, M.G., Azevedo, S.M., Morais, A.R., Fernandes, W. & Aguiar, M. 2003. Compostos secundários em cachaças produzidas no Estado de Minas Gerais. Ciência e Agrotecnologia, Lavras 27: 1068-1075.
- Querol, A. & Fleet, G. 2006. The yeast handbook: Yeasts in food and beverages. Springer-Verlag Berlin, Germany.
- Regulamento CE nº 110/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho de 15 de Janeiro de 2008. Jornal Oficial da União Europeia. L 39/16.
- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donéche, B. & Lonvaud, A. 2006. Handbook of enology: the microbiology of wine and vinifications, 2nd ed., Chichester, John Wiley & Sons, v.1.

- Santo, D.M.C.E. 2010. Controlo e análise do processo de produção de aguardente de medronho da Serra do Caldeirão. Tese de Mestrado em Tecnologia de Alimentos, Universidade do Algarve, Faro.
- Soufleros, E.H., Mygdalia, A.S. & Natskoulis P. 2004. Characterization and safety evaluation of the traditional Greek fruit distillate "Mouro" by flavor compounds and mineral analysis. Food Chem. 86: 625–636.
- Souza, A.P. 2009. Produção de aguardentes de cana-de-açúcar por dupla destilação em alambique retificador. Dissertação de Mestrado em Ciências – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- Vera-Guzmán, A.M., Guzmán-Geronimo, R.I. & López, M.G. 2010. Major and minor compounds in a Mexican spirit, young mezcal coming from two Agave Species. Czech Journal of Food Science 28: 127-132.
- Versini, G., Seeber, R., Serra, A.D., Sferlazo, G., Carvalho, J.H.B. & Reniero, F. 1995. Aroma compounds of Arbutus destillates. p. 1779-1790. In: Charalambours, G. (Eds.), Food Flavours: Generation, Analysis and Process Influence, Elsevier Science, London.

Quadro 1 – Especificações dos parâmetros físico-químicos e organoléticos para a comercialização da aguardente de medronho (De acordo com a tabela IV, Anexo do artigo 3º do Decreto-lei nº 238/2000).

Parâmetros	Especificações
Título alcoométrico a 20% em volume	≥ 42 (g/hl de álcool a 100 % vol.)
Extracto seco	< 20 g/hl
Acidez total (em ácido acético)	≤ 200 (g/hl de álcool a 100 % vol.)
Substâncias voláteis (*)	≥ 200 (g/hl de álcool a 100 % vol.)
Etanal	$\geq 5 \leq 40$ (g/hl de álcool a 100 % vol.)
Acetato de etilo	≤ 300 (g/hl de álcool a 100 % vol.)
Metanol	$\geq 500 \leq 1000$ (g/hl de álcool a 100 % vol.)
2-butanol	≤ 2 (g/hl de álcool a 100 % vol.)
1-propanol	$\geq 10 \leq 40$ (g/hl de álcool a 100 % vol.)
Isobutanol	$\geq 30 \leq 70$ (g/hl de álcool a 100 % vol.)
1-butanol	≤ 3 (g/hl de álcool a 100 % vol.)
Isopentanois	$\geq 80 \leq 185$ (g/hl de álcool a 100 % vol.)
Álcoois superiores totais	$\geq 130 \leq 300$ (g/hl de álcool a 100 % vol.)
Isobutanol/propanol	$\geq 1,5 \leq 4$ (g/hl de álcool a 100 % vol.)

*Não incluem os álcoois etílico e metílico, de acordo com a definição constante da alínea k) do nº 3 do artigo 1. do Reg. (CEE) nº 1576/89, do Conselho, de 29 de Maio.

Quadro 2 – Algumas medidas de controlo a efetuar durante o processo produtivo de aguardente de medronho (adaptado de Botelho, 2012).

Medidas de controlo	Porquê fazer?	Como fazer?
Garantir que o cobre se encontra num valor de concentração aceitável	Tem limite legal: $<15 \text{ mg L}^{-1}$ Evitar a formação do azinhavre e, consequentemente, a contaminação da aguardente de medronho por cobre.	Destilar previamente água; Lavar o alambique com água e limão ou água com vinagre e os vapores produzidos vão retirar e arrastar o azinhavre das paredes do alambique; Formas mais dispendiosas como a utilização de filtros com resinas ou carvão ativado.
Garantir que o ácido acético se encontra num valor de concentração aceitável	Tem limite legal: At (ác. acético) $\leq 200 \text{ (g/hl de AP)}$ Defeito: aroma a vinagre. É produzido pelas leveduras durante a fermentação alcoólica e também por bactérias provenientes de contaminação. As bactérias acéticas produzem o ácido acético através da oxidação do etanol. Uma acidez elevada na aguardente de medronho é sensorialmente desagradável.	Fazer eficiente higienização dos equipamentos utilizados em todo o processo (fermentação); Evitar a oxigenação accidental das massas em fermentação e antes da destilação; Evitar períodos longos entre o fim da fermentação alcoólica e a destilação.
Garantir que o acetato de etilo se encontra num valor de concentração aceitável	Tem limite legal: $\leq 300 \text{ (g/hl de AP)}$ O acetato de etilo é obtido por reações de esterificação entre o etanol e o ácido acético. Defeito: aroma a cola ou verniz.	Garantir eficiente higienização dos depósitos de fermentação; Evitar contaminações do fermentado; Evitar entrada de oxigénio durante a fermentação alcoólica.
Garantir que o metanol se encontra num valor de concentração aceitável	Tem limite legal: $\geq 500 \leq 1000 \text{ (g/hl de AP)}$ Em bebidas alcoólicas, o metanol é proveniente da hidrólise da pectina dos frutos por enzimas ou ácidos na polpa do fruto. A ingestão de bebidas com concentrações elevadas de metanol pode causar intoxicação, que varia desde dor de cabeça, náuseas e vómitos até cegueira e morte.	Colher os medronhos num estado de maturação que não seja demasiado avançado; Correta eliminação da fração “cabeça” na destilação que normalmente contém uma elevada concentração de metanol; Fazer dupla destilação da aguardente (caso necessário).